# JP5286055

25286055

A. W1202-02

, Patent number:

JP5286055 1993-11-02

Publication date:

HIRAKAWA HIROSHI

Inventor:
Applicant:

YOKOHAMA RUBBER CO LTD

Classification:

- international:

B29D30/08; B29K63/00; B29K105/06

- european:

Application number: JP19920094218 19920414 Priority number(s): JP19920094218 19920414

## View INPADOC patent family

### Abstract of JP5286055

PURPOSE:To achieve strong adhesion and wt. reduction by constituting a bead, a bead filler, a belt layer and a part of a tread part of a fiber reinforced plastic sheet and integrally bonding them to a tire constituting material through three laminated adhesive layers composed of different specific materials. CONSTITUTION:An epoxy type FRP sheet A is used in all of a bead part 3, a bead filler 7, a belt layer 5 and a tread part or a part of them and integrally bonded to a rubber molding material B through a laminated adhesive layer A consisting of three layers of a hydrogenated NBR sheet layer (a), an LIR sheet layer (b) and a ultrahigh mol.wt. PE sheet layer (c). In this case, the hydrogeneted NBR sheet layer (a) of the laminated adhesive layer A is integrally bonded to the epoxy type FRP sheet A and the ultrahigh mol.wt. PE sheet layer (c) thereof is integrally bonded to the rubber molding material B.

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-286055

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

7179-4F

FΙ

技術表示箇所

B 2 9 D 30/08

// B 2 9 K 63:00

105:06

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-94218

(22)出願日

平成4年(1992)4月14日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 平川 弘

神奈川県伊勢原市沼目3-35-2

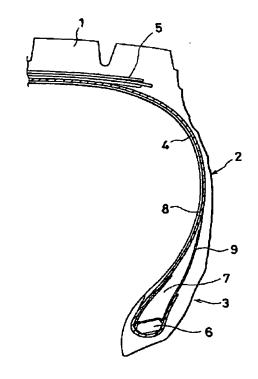
(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

## (54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

### (57) 【要約】

【目的】 エポキシ系FRPの接着性の問題を解決することによりタイヤ構成部材の一部としての使用を可能にし、著しく軽量化した空気入りタイヤを提供する。

【構成】 ビード3、ビードフィラー7、ベルト層5及びトレッド部1の少なくとも一部をエポキシ樹脂組成物をマトリックスとする繊維強化プラスチックシートAをタイヤを構成し、該繊維強化プラスチックシートAをタイヤを構成するゴム成形材料Bに対し、メタクリル酸、酸化 鉛及び過酸化物を含有する水素添加アクリロニトリループタジエン共重合体ゴム組成物からなるゴムシート層 a とイソプチレンーイソプレン共重合体ゴム組成物からなるゴムシート層 b と削り出し方式で成形した超高分子量ポリエチレンシート層でとの3層からなる積層接着層を介して、該積層接着層のゴムシート層 a 側を前記繊維強化プラスチックシートA側に、前記超高分子量ポリエチレンシート層で側をゴム成形材料B側に接着一体化させる。



1

#### 【特許請求の範囲】

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は軽量化した空気入りタイヤに関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】自動車における大きな技術的課題の一つ に低燃費性がある。この技術課題を解決する対策の一環 として、空気入りタイヤに対しても軽量化に対する要求 がますます強いものになってきている。この空気入り夕 イヤを構成する比重の大きい天然ゴム(NR)やスチレ ンープタジエン共重合体ゴム (SBR) 等のゴム組成物 からなるゴム成形材料に代えて、高強度、高弾性(剛 性)、耐摩耗性等多くの機械的物性に優れた繊維強化プ ラスチック (FRP)、特に熱硬化性樹脂のエポキシ樹 脂を含有する組成物をマトリックスとするFRP(以下 エポキシ系FRPと称する)をタイヤ構成材料の一部に 使用することができれば、空気入りタイヤの重量を著し く軽減することが可能になり、その軽量化のための極め て有効な手段にすることができる。しかしながら、エポ キシ系FRPは、ゴム成形材料に対して実質的に接着性 を有していないため、タイヤ構成材料の全部又は一部に 使用できなかった。また、エポキシ系FRPを硬化させ た後接着剤を使用したのでは、十分に接着させることが できないため、長期に亙る耐久性を満足する実用可能な 空気入りタイヤは得られなかった。

## [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述したエポキシ系FRPの接着性の問題を解決することによりタイヤ構成部材の一部としての使用を可能にし、著しく軽量化した空気入りタイヤを提供することにある。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】このような目的を達成する本発明は、ピード、ピードフィラー、ベルト層、トレッド部の少なくとも一部をエポキシ系FRPシートAから構成し、該エポキシ系FRPシートAをタイヤを構成 50

するゴム成形材料Bに対し、メタクリル酸、酸化亜鉛及 び過酸化物を含有する水素添加アクリロニトリループタ ジエン共重合体ゴム組成物からなるゴムシート層(以下 水素添加NBRシート層と称する)aとイソプチレンー イソプレン共重合体ゴム組成物からなるゴムシート層 (以下 I I R シート層と称する) b と削り出し方式で成 形した超高分子量ポリエチレンシート層(以下超高分子 **量PEシート層と称する) c との3層からなる積層接着** 層を介して、該積層接着層の水素添加NBRシート層a 側を前記エポキシ系FRPシートA側に、前記超高分子 量PEシート層c側をゴム成形材料B側に接着一体化を 特徴とするものである。 このように水素添加NBRシ ート層aとIIRシート層bと超高分子量PEシート層 cとの3層からなる積層接着層を利用することにより、 エポキシ系FRPシートAをタイヤを構成するゴム成形 材料Bに強固に接着させ、タイヤ構成材料の一部として 使用することができるから軽量化することができる。

【0005】以下、図面を参照して本発明を具体的に説明する。図1は、本発明の空気入りタイヤの1実施例を示し、1はトレッド部、2はサイドウォール部、3はピード部、4はカーカス層である。カーカス層4は、左右両側一対のピードコア6の廻りに、その両端部がピードフィラーカバーゴム9で覆われたピードフィラー7を包み込むように折り返されている。また、カーカス層4のトレッド部1にはベルト層5がタイヤ周方向に沿って配置されている。タイヤの最内側にはインナーライナー8が内貼りされている。

【0006】本発明は上述のような構成において、ピー ド部1、ピードフィラー7、ペルト層5、トレッド部1 の全て或いはこれらのうちの一部にエポキシ系FRPシ ートAを使用している。このエポキシ系FRPシートA は、水素添加NBRシート層a、IIRシート層b、超 高分子量PEシート層 c の 3 層からなる積層接着層を介 してゴム成形材料Bと接着一体化されている。このエポ キシ系FRPシートAは1層であってもよいが、2層以 上にしてもよい。図2の例では、エポキシ系FRPシー トAを4枚積層し、その両側に水素添加NBRシート層 a、IIRシート層b及び超高分子量PEシート層cを それぞれ順次重ね合わせ接着一体化し、この積層シート をビードフィラー層7として使用し、その周辺にNR含 有ゴム組成物からなるピードフィラーカバーゴム層9を 介してカーカス層4を設け、このカーカス層4の周囲に ゴム成形材料B及びB'を形成させている。エポキシ系 FRPシートAは、硬化後は、その優れた機械的物性に より極めて大きな剛性向上効果を有しており、それ自体 の厚さを薄くできるのみならず、これに積層されるゴム 成形材料B、B'の厚さやゴム量を少なくすることが可 能になり、タイヤを著しく軽量化することができる。

【0007】また、勁的用途に使用される空気入りタイヤの場合、走行中における応力集中や歪みを分散させ、

長期の耐久性を確保するためには、タイヤ構成材料は、

その厚さ方向に弾性率や剛性等の物性が次第に増大又は 低減する性能(以下物性傾斜性と称する)を有すること が重要である。本発明のように、上述のごとく接着一体 化するときは、エポキシ系FRPシートA、水素添加N BRシートa、IIRシートb、(超高分子量PEシー トc)、汎用ゴムからなるゴム成形材料Bの順に弾性率 や剛性が低減した物性傾斜性を有する接着複合材料を形 成する。

【0008】本発明タイヤの上記エポキシ系FRPシー 10 トAは、空気入りタイヤを構成するビード、ビードフィ ラー、ベルト層及びトレッド部の少なくとも1つに使用 される。このようなエポキシ系FRPシートAを構成す るエポキシ樹脂組成物としては、特に限定されるもので はないが、例えばピスフェノールA型エポキシ樹脂10 0 重量部に対して両末端にカルポキシル基を有する液状 ブタジエンーアクリロニトリル共重合体とグリシジルア ミン型エポキシ樹脂との反応生成物10~50重量部、 ニトリルゴム(プタジエン-アクリロニトリル共重合体 ゴム) 3~8重量部、硬化剤ジシアンアミドと硬化促進 20 剤5~16重量部を配合した樹脂組成物がある。上記ビ スフェノールA型エポキシ樹脂には、臭素化ビスフェノ ールA型エポキシ樹脂を30~70重量部の範囲で配合 することができる。

【0009】また、このエポキシ樹脂組成物からなる未 硬化のエポキシ系FRPシートAは、ガラス繊維、炭素 繊維、炭化珪素繊維、ボロン繊維、アラミド繊維等の繊 維で補強した繊維強化プラスチック(プレプリグ)であ る。また、本発明タイヤのゴム成形材料Bは、汎用ゴム を原料ゴム成分として含有するゴム組成物から構成され 30 るが、好ましくは後述する積層接着層の超高分子量PE シート層 c に対する接着性との関係から、臨界表面張力 rc が25~33mN/mの原料ゴム成分を含有するこ とが望ましい。

【0010】上記範囲の臨界表面張力7c を有する原料 ゴム成分としては、イソプチレン-イソプレン共重合体 ゴム (IIR,  $\gamma c = 27 \text{mN/m}$ )、エチレンープロ ピレンジエン三元共重合体ゴム(EPDM, rc = 28 mN/m)、天然ゴム (NR,  $\gamma c = 31mN/m$ )、 ポリプタジエンゴム (BR,  $\gamma c = 32 \text{mN/m}$ )、ス 40 チレン-プタジエン共重合体ゴム (SBR, γc = 33 mN/m) 等を挙げることができる。これらは単独又は 2種以上を混合して使用することができる。

【0011】ここで、臨界表面張力rcとは、昭和53年 8月20日、丸善株式会社発行「化学便覧」基礎編 I I (第3刷),第618頁に記載されているように、固体 面上で液体炭化水素その他の有機液体化合物の同族列が 示す接触角を $\theta$ 、その液体の表面張力を $\gamma$ とすると、cos θとγとの関係は同族体の種類に関せず大体一本の直 線となる。このとき、 $\theta=0$ 、すなわちcos  $\theta=1$ に相 50

当するァc として定義される。ただし、本発明に定義す る原料ゴム成分の臨界表面張力 rc は、上記固体の代わ りに、rc を測定しようとするゴムを熱プレスにより平 坦にしたゴムサンプルを使用して同様に測定した値をい

【0012】上記ゴム成形材料Bは、上述した汎用ゴム を原料ゴム成分とし、カーボンプラック、硫黄等の各種 ゴム薬品を配合したゴム組成物から成形されたトレッド 部、コードで補強したカーカス層やベルト層等を構成す るようにする。望ましくはタイヤの基本骨格を形成する カーカス層やベルト層の本体部分を構成するようにする のがよい。

【0013】本発明タイヤの上記エポキシ系FRPシー トAとタイヤを構成するゴム成形材料Bとを一体に接着 する積層接着層は、水素添加NBRシート層aとIIR シート層 b と超高分子量 P E シート層 c との 3 層から構 成されている。上述したように、臨界表面張力ァc が2 7mN/mのIIRを含有するIIRシート層bは超高 分子量PEシート層cに対して極めて強固に接着する。 他方、水素添加NBRシート層aに対しては理由は明確 ではないが、シート層aの中に含まれるメタクリル酸モ ノマーがIIRシート層bに拡散し、その後重合を起こ すため、水素添加NBRシート層aに対しても優れた接 着性を有していると考えられる。

【0014】また、水素添加NBRシート層aは、エポ キシ系FRPに対して選択的に優れた接着性を有してい るが、アクリロニトリループタジエン共重合体ゴム(N BR)を含有するゴム組成物からなる未加硫ゴムシー ト、好ましくは厚さ 0. 05 mm以下のシートを介在さ せることが好ましい。このNBRはエポキシ系FRPに 対する接着性が水素添加NBRよりも優れているのみな らず、水素添加NBRに対しても優れた接着性を有する ため、さらに強固に接着させることができる。

【0015】他方、超高分子量PEシート層cは、エポ キシ系FRPに対しては実質的に接着性を有していない が、汎用ゴム組成物、特に臨界表面張力γc が25~3 3mN/mの原料ゴム成分を含有する汎用ゴム組成物に 対して優れた接着性を有している。このため、ゴム成形 材料Bとして臨界表面張力γc 25~33mN/mの原 料ゴム成分を含有するゴム組成物で構成するときは、よ り一層強固に接着させることができる。 水素添加NB Rシート層aとしては、エチレン性不飽和ニトリル単位 を10~60重量部を含み、共役ジエン単位を30重量 %以下とした水素添加NBRゴム100重量部に対して メタクリル酸20~60重量部、酸化亜鉛10~60重 量部でメタクリル酸と酸化亜鉛のモル比が1/0.5~ 1/3であり、有機過酸化物を0.5~20重量部配合 した組成物、具体的には日本ゼオン社から製造販売され ているZSC2295からなるシートがある。

【0016】 IIRシート層りを形成するゴム組成物と

5

しては特に限定されるものではなく、IIRを原料ゴム 成分として含有し、硫黄等の加硫剤、カーボンブラック 等の補強剤、老化防止剤、加硫促進剤、その他の各種ゴ ム薬品を、それぞれ所定量配合した公知のゴム組成物を 使用することができる。超高分子量PEシート層cとし ては、削り出し方式により作製した超高分子量PEシー トが使用される。このシートは、超高分子量のポリエチ レン粉末を加熱加圧シンタリングして円柱状の成形物を 作製し、この成形物をその周方向に薄肉に削ってシート 状又はフィルム状に切り出したものである。この超高分 10 子量PEシートは、できるだけ高分子量のポリエチレ ン、望ましくは平均分子量が少なくとも100万のポリ エチレンから形成するのがよい。100万以上であるこ とによってIIRシートbやゴム成形材料Bに対する接 着性を向上させることができる。また、その厚さは、5 0~200μmの範囲の範囲であることが望ましい。こ の厚さを50μm以上とすることにより、上記と同様に 強固な接着性が得られる。また、200μm以下とする ことにより柔軟で可撓性に優れ、ゴム成形材料Bの物性 に影響を及ぼすことがない接着部分を形成することがで 20 きる。

【0017】上述した未硬化のエポキシ系FRPシートAと未加硫のゴム成形材料Bとの間に、未加硫の厚さ0.05mm以上の水素添加NBRシートaと未加硫の厚さ0.05mm以上のIIRシートcと超高分子量PEシートbとを3層に積層したシートを挟んで、A/a/b/c/Bの順にラミネートし、一体に加熱すればよい。

## [0018]

【実施例】次の2種類の本発明タイヤ及び比較タイヤを 製作した。これらのタイヤのタイヤサイズはいずれも同 一の165SR13とした。

本発明タイヤ:表1に示す配合組成の樹脂組成物をマト リックスとし、炭素繊維を補強繊維とする横浜ゴム社製 121℃、硬化系構造用平織プレプリグC3WPW/FW6986S03 (厚さ0.15mm) をエポキシ系FRPシートAとして使用した。

6

【0019】また、表1に示す配合組成を有するNR含有ゴム組成物とIIR組成物を使用して、それぞれゴム成形材料BとIIRシートbとを作製し、平均分子量500万のポリエチレンからなる円柱状の成形物をその周方向に薄肉に削って厚さ50μmのシート状に切り出した超高分子量PEシートを作製した。また、水素添加NBR組成物としては、日本ゼオン社製のZSC-2295、85重量%と日本ゼオン社製ZETPOL-2020(水素添加NBR)15重量%をロールで添加し、この混合物100重量部に対して老化防止剤("ナウガード445")1.5重量部、有機過酸化物として化薬アクゾ社製の"パーカドックス14/40"(1、3-ピスターシャリーブチルパーオキシイソプロピルペンゼン)5重量部をロールで添加混合したものを使用し、これを用いて水素添加NBRシートaを作製した。

【0020】これらエポキシ系FRPシートA、水素添 の 加NBRシート層a、IIRシート層b及び超高分子量 PEシート層cを使用して、図2に示す構成のピードフ ィラー層7を作製し、このピードフィラー層7とカーカ ス層4との間にNR含有ゴム組成物からなるピードフィ ラーカパーゴム層9を充填したグリーンタイヤを製作 し、常法に従って金型を使用し、加圧下に加硫成形して 製作したタイヤである。

比較タイヤ:表1のピードフィラーカバーゴムのNR含有ゴム組成物中に、従来のNR含有ピードフィラーゴム成形物を用い、本発明タイヤのピードフィラー(この中にはエポキシ系FRPプライとa, b, cが加えられた接着積層体で、その厚さは $1\mu$ m)よりも幅を3倍広くしたタイヤである。

[0021]

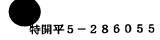


表1

		IIR組成物	NR組成物
IIR (γc=27)		100	
NR	$(\gamma c = 31)$		100
カーポンプラックHAF		5 0	4 5
酸化亚鉛		5	5
ステアリン酸		1	2
老化防止剤 *1		1	1
プロセ	芳香族系	40000	5
ス油	パラフィン系	5	*****
加硫促進剤NS #2		******	0. 7
加硫促進剤TS *3		1. 5	*****
加硫促進剤DM *4		0. 5	*****
硫黄		2. 0	2. 0

表1中の数値は、いずれも重量部である。

【0022】また、\*1 はN-フェニル-N'-イソプ ロピルーpーフェニレンジアミン

- \*2 はN-t-プチル-2-ペンゾチアゾールスルフェ ンアミド
- \*3 はテトラメチルチウラムモノスルフィド
- \*4 はベンゾチアジルジスルフィドである。

これら2種類の本発明タイヤと比較タイヤについて、そ れぞれピードフィラー部の重量を算出し比較したとこ 30 ろ、本発明タイヤは接着積層体の2枚を含めても、比較 タイヤよりも1/3も重量が小さくなっており、著しく タイヤのピードフィラー部が軽量化されていた。また、 下記評価方法により、室内における耐久性と運動性能を 評価した。その結果、本発明タイヤは比較タイヤと同等 であった。

#### [0023]

【発明の効果】本発明によれば、水素添加NBRシート 層aとIIRシート層bと超高分子量PEシート層cと の3層からなる積層接着層を介在させることにより、エ 40 c 超高分子量PEシート層

ポキシ系FRPシートAをタイヤを構成するゴム成形材 料Bに強固に接着させることができるから、エポキシ系 FRPシートAをビード、ビードフィラー、ベルト層及 びトレッド部の全部又は一部に使用することができ、空 気入りタイヤを著しく軽量化することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空気入りタイヤの1例を示す半断面図 である。

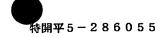
【図2】エポキシ系FRPシートAとタイヤを構成する ゴム成形材料 B との接着構造の 1 例を示す断面図であ る。

#### 【符号の説明】

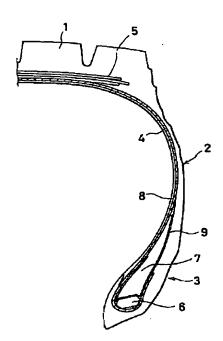
- 1 トレッド部
- 4 カーカス層
- 7 ピードフィラー
- A エポキシ系FRPシート
- a 水素添加NBRシート層
- 3 ピード部
  - 5 ベルト層
- 8 ライナー層
- B ゴム成形材料
- b IIRシート

屬

(6)



【図1】



[図2]

